SÉRIE VIII. — TOME V. N° 6. JUIN 1944.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHIMIE PHYSIQUE.

CONSTANTES PHYSIQUES DES CORPS.

Détermination du poids spécifique et de la concentration de l'eau lourde; WIRTZ K. (*Physik. Z.*, 1942, **43**, 465-469). — On indique la purification de D_2O, la construction et le réglage du pycnomètre et du thermostat. Tables donnant le pourcentage en D_2O en fonction du poids spécifique à 20°, 25°, 30° C. — E. DARMOIS.

PHYSIQUE CRISTALLINE.

Formation de grands cristaux uniques d'halogènes alcalins et applications aux recherches optiques; KRÜGER E. (*Fys. Tidss.*, 1942, **40**, 17-46).— Après avoir rappelé les principales propriétés optiques et, en particulier, les courbes de dispersion (indice de réfraction en fonction de λ en échelle logarithmique) des fluorures, chlorures, bromures et iodures alcalins, l'auteur montre l'intérêt qu'il y a à employer des cristaux aussi purs et d'aussi grandes dimensions que possible. Les cristaux synthétiques ont l'avantage de ne pas être hygroscopiques. Le spathfluor CaF_2 peut maintenant être remplacé par LiF qui peut être utilisé jusqu'à 5 μ et NaF qui peut être utilisé jusqu'à 11 μ. LiF peut être poli avec un abrasif et de l'eau, car il est peu soluble dans l'eau. Pour les autres halogènes, il faut opérer avec l'alcool. L'article donne les courbes comparatives d'absorption de sylvine naturelle et de sylvine artificielle (KCl) et décrit les fours employés et les précautions opératoires pour l'obtention de cristaux uniques pouvant atteindre 14 cm de diamètre et 7,5 cm de hauteur, remarquablement purs et transparents. (Travaux de Pohl, Kyropoulos, Korth, Walther, Stockbarger, etc.) — H. TSCHERNING.

Les constantes réticulaires du minium; STRAUMANIS M. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **52 B**, 127-130). — Un travail récent de Meldau et Teichmüller (*Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, 95) s'est occupé de la diffraction électronique par Pb_3O_4; on y trouve exprimée l'idée que jamais l'étude aux rayons X n'a été faite. L'auteur a effectué cette étude en 1933 avec Zintl, sur des cristaux obtenus par Grube (1922); la publication des résultats n'a pu être faite jusqu'ici. Pb_3O_4 cristallise dans le système quadratique

$$a = 8,875 \text{ A}; \quad c = 6,51 \text{ A}; \quad \frac{c}{a} = 0,733.$$

La maille est centrée et contient 4 molécules.
E. DARMOIS.

Sur la structure des cristaux réels. Production de la structure en mosaïque dans une matière fondue, déformée plastiquement et recristallisée; GRAF L. (*Z. Physik*, 1943, **121**, 73-99). — On a divisé les cristaux en « idéaux » et « réels », ces derniers possédant la structure « en mosaïque ». En discutant les observations aux rayons X, l'auteur croit qu'on a beaucoup trop étendu la dernière appellation; la mosaïque serait probablement un effet secondaire causé par la déformation plastique. On montre comment Darwin et Ewald ont généralisé le concept de cristal en mosaïque, au point que, dans la littérature, on trouve que les métaux répondent entièrement à cette structure. D'autre part, du fait que la théorie dynamique s'applique, on ne peut rien conclure

au sujet de l'absence d'une telle structure. Par contre, il semble que la structure à lamelles, produite pendant la croissance du cristal, soit un phénomène fondamental et qu'on retrouve sous diverses formes dans la formation des cristaux de sels ou de métaux. Il serait donc indiqué de réserver le nom de mosaïque à cette structure lamellaire. La structure posséderait une limite supérieure et une limite inférieure, la première tenant à l'épaisseur des lamelles, l'autre à la divisibilité limitée des domaines cohérents dans la déformation plastique. On donne des exemples (reproductions de microphotos) se rapportant aux métaux fondus, déformés et recristallisés.

E. Darmois.

Isomorphisme et polymorphisme des dérivés barbituriques; Brandstätter M. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 227-240). — Observations de nombreux cas pour 40 dérivés; on a déterminé les points de fusion des formes instables. Les cristaux mixtes sont des types I, III, IV et V de Roozeboom. Tableaux, courbes et photos de plages cristallines.

E. Darmois.

Formation normale de cristaux mixtes pour les substances soi-disant isomorphes par leur masse; Kofler A. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 241-247). — Klein (1882), puis Johnsen (1903), ont créé le groupe des cristaux mixtes anormaux, dont le mélange a lieu, non à cause de la parenté chimique et cristallographique, mais à cause de la grosseur de leur molécule. Ce groupe est d'ailleurs mal défini. On y a rangé les systèmes naphtaline-β naphtol et naphtaline-β naphtylamine. L'auteur montre que, dans ces deux systèmes, on trouve l'isomorphisme normal et même une combinaison équimoléculaire; elle est favorisée par le fait que le β naphtol et la β naphtylamine forment des molécules doubles à l'état cristallin. — E. Darmois.

Sur des systèmes de cristaux mixtes partiellement isomorphes, soi-disant anormaux; Neuhaus A. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 359-374). — On étudie 60 nouveaux systèmes de composés organiques. Dans tous les cas, l'isomorphisme partiel est dû à certaines parentés métriques et énergétiques entre les deux composants. — E. Darmois.

Élargissement du réseau et image latente. Étude aux rayons X sur la capacité de développement de couches photographiques; Hess B. (*Physik. Z.*, 1943, **44**, 245-248). — *Cf.* **5**, 30 **D**.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE.

Propriétés réfractométriques des solutions aqueuses de mélanges d'électrolytes; Spacu G., Murgulescu I. G. et Popper E. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **52 B**, 117-126). — L'indice de la solution est développé en série des concentrations c_1 et c_2 des deux électrolytes; les coefficients du développement sont tirés de l'étude expérimentale des solutions d'un seul électrolyte. La formule obtenue représente les indices des mélanges NO_3Na—NO_3K; ClNa—ClK. Au contraire, pour Cl_2Cd—ClK, des discordances systématiques se produisent. L'étude de ces écarts et l'emploi de la méthode des variations continues, selon Job et Urbain, permettent de prévoir la formation de complexes en solution. — E. Darmois.

Notice sur la thermochimie de Cl_2O; Roth W. A. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 248-250). — Secoy et Cady ont mesuré récemment (1941) les pressions partielles de Cl_2O au-dessus de solutions de $HOCl+Cl_2O$. On critique ce travail; les auteurs ont ignoré un mémoire de Roth de 1929. Celui-ci reprend l'utilisation de leurs résultats; il prend la série des mesures à $+3°,46$. La constante d'hydrolyse serait 254. En rectifiant, grâce à cette valeur, les molarités en solution, on trouve que la loi de Henry s'applique, avec le coefficient $0,00937 \pm 0,00005$ (p de Cl_2O en mm Hg). La solubilité vraie de Cl_2O est ainsi cinq fois plus grande que celle du chlore. L'auteur critique également les valeurs thermochimiques; les auteurs américains donnent — 23,5 cal : kg pour la chaleur de formation de Cl_2O; Roth a indiqué — 18,64. Même discordance en ce qui concerne la chaleur de dissolution de Cl_2O en 2ClOH.

E. Darmois.

Cinétique de la combustion de CO sur CuO. Calcul absolu des vitesses de réaction catalytiques; Schwab G. M. et Drikos G. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **52 B**, 234-252). — L'appareillage employé est décrit. Le mélange convenable est préparé et envoyé sur un fil de Pt dont la température est maintenue constante; le fil est enduit de la composition CuO-alcool. On étudie la cinétique en mesurant la variation de pression, entre les pressions de 0,3 et 150 mm et les températures de 300° et 430° C. La vitesse de réaction est proportionnelle à (CO) et indépendante de (O_2) et (CO_2). La variation avec T permet de calculer, en admettant la formule d'Arrhénius, une chaleur d'activation apparente Q_a de 18 cal : kg : moléc. La discussion montre que la vitesse est réglée par celle de réduction de CuO par CO.

On peut hésiter entre deux mécanismes : 1° formation d'une couche d'adsorption d'épaisseur proportionnelle à la pression de CO; si λ est la chaleur d'adsorption, la chaleur d'activation vraie est $Q = Q_a + \lambda$; les molécules possédant au moins l'énergie Q réagissent avec le support et se vaporisent sous forme de CO_2; 2° les molécules de CO qui possèdent au moins l'énergie Q_a et qui rencontrent CuO subissent l'adsorption « activée » et sont changées en CO_2. Les mesures ne permettent pas de décider entre les deux possibilités. Il faut calculer, à l'aide de la théorie, les vitesses absolues, ce qui conduit à des calculs de coefficients d'adsorption et de constantes de vitesses. Ces calculs permettent de vérifier que, si l'on pose

$$-\frac{dP}{dt} = k'_0 \, e^{-\frac{Q_a}{RT}} P,$$

on obtient

$$k'_0 = k_0 \frac{V_m}{RT}, \qquad (1)$$

où V_m est le volume molaire à l'état adsorbé. Deux procédés concordants vérifient cette formule. La vitesse de réaction mesurée peut être comparée à la théorie si l'on calcule k_0. On trouve ainsi :

$$k_0 = \frac{RT_0}{V} \frac{\delta\nu}{V_m} S, \qquad (2)$$

V, volume du vase à réaction; δ, épaisseur de l'espace d'adsorption; ν, fréquence d'oscillation de la molécule adsorbée; S, surface totale. Les calculs une fois effectués, on s'aperçoit que, pas plus que la cinétique formelle, le calcul « absolu » ne permet pas de dire si une réaction catalytique du premier ordre procède suivant l'un ou l'autre des mécanismes ci-dessus. Le calcul de S donne, toutefois, une valeur de l'ordre de 100 cm² alors que la surface extérieure du fil de Pt est de l'ordre de 1 cm² seulement; la forme de CuO ne justifie pas cette différence. Il faut supposer que l'énergie efficace est répartie sur plus de deux degrés de liberté (plus d'une vibration); en utilisant la formule de Hinshelwood, on réconcilie théorie et expérience avec 3-4 degrés de liberté du système CO—CuO. On trouve ainsi $Q = 21$ cal : kg.

E. Darmois.

PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE.

Théorie du photodichroïsme pouvant être produit dans des gels colorés, de coloration stable à la lumière; Nikitine S. (*J. Phys.*, 1943, **4**, 223-230). — L'auteur montre que l'on peut observer un photodichroïsme dans certains gels colorés qui ne changent pas de coloration et ne pâlissent pas sous l'effet de la lumière. Le mécanisme responsable de l'apparition du photodichroïsme dans ces conditions revient au point de vue formel à ce qu'une particule, supposée dichroïque, ayant absorbé un ou plusieurs quanta de lumière disparaît en donnant lieu à l'apparition d'une autre particule en moyenne identique à la première, mais orientée arbitrairement par rapport à celle-ci. Dans ces conditions, le coefficient d'absorption de l'ensemble ne varie que peu sous l'effet de la lumière.

Une tentative est faite ensuite pour comparer la théorie avec les expériences de Kuhn et Erdoes et Kondo. Cette comparaison, qui ne peut être que qualitative, est satisfaisante. Une comparaison quantitative quelque peu incertaine qui n'a pu être faite que dans un cas particulier, conduit à des ordres de grandeur raisonnables. Mais une étude expérimentale nouvelle est nécessaire pour permettre une comparaison quantitative complète.

Les photodichroïsmes étudiés jusqu'ici ont tous été attribués à un pâlissement ou à un changement de coloration du milieu étudié sous l'effet de la lumière. La théorie donnée élargit donc le cadre des recherches sur le photodichroïsme et explique, d'une façon satisfaisante, des faits expérimentaux qui étaient restés aberrants jusqu'ici.

La photographie moderne des couleurs; Waago H. (*Fys. Tidss.*, 1942, **40**, 198-201). — Aperçu général sur la photographie des couleurs autochromes Lumière, Kodachrome et Agfacolor neu. — H. Tscherning.

Réactions photochimiques entre le chlorure de vinyle, le chlore et le brome, pour l'obtention des 1.1.2-trichloréthane ou 1.2-dibromochloréthane; Schmitz R. et Schumacher H. J. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **52 B**, 72-89). — I. La réaction avec Cl_2 est une réaction à chaînes homogène; on la suit entre 40° et 60°. Elle obéit à la relation

$$-\frac{d}{dt}[Cl_2] = k[Cl_2] I_{abs}^{\frac{1}{2}}.$$

A 60° C, pour $p_{Cl_2} = 100$ mm, et pour

$$I_{abs} = 1,95.10^{10} \text{ quanta/cm}^3 : \text{sec},$$

le rendement quantique est 6.10^5. Aucune action des gaz étrangers, sauf pour O_2 qui gêne considérablement. On donne un schéma de réaction.

II. La réaction avec Br_2 est suivie entre 70° et 90° (raies verte et indigo de Hg); une réaction a lieu déjà à l'obscurité. L'addition de Br_2 dépend de la concentration du chlorure de vinyle; elle suit la relation

$$-\frac{d}{dt}(Br_2) = k[Br_2][V]^{\frac{1}{2}} I_{abs}^{\frac{1}{2}}.$$

A 80° C, pour des pressions de 100 mm des réactifs une intensité absorbée de $2,5.10^{11}$ quanta, le rendement quantique est 2.10^5. O_2 gêne de nouveau beaucoup. Dans le cas de Cl_2, le coefficient de température pour 10° est voisin de 1, pour Br_2, il est 0,85.

E. Darmois.

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES.

Déterminations comparées osmotique et viscosimétrique de poids moléculaires sur des nitrocelluloses fractionnées et non fractionnées; Husemann E. et Schulz G. V. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **52 B**, 1-22). — I. Les produits sont dérivés d'un coton égyptien qu'on purifie d'abord et qui correspond à un degré de polymérisation de 2 700. On le soumet à divers traitements de dépolymérisation (PO_4H_3 concentré, SO_4HK, etc.). Les diverses préparations sont nitrées dans un mélange PO_4H_3—NO_3H. Leur P. M. moyen varie de 44 000 à 350 000; avec le coton non dégradé, on trouve 930 000. Le mémoire se propose de comparer les P. M. osmotique et viscosimétrique.

II. L'osmomètre métallique a été décrit précédemment; on a aussi indiqué la correction que doit

subir la formule de van'tHoff, pour donner des P. M. indépendants de la concentration (*Ibid.*, 1936, **176 A**, 317; cf. 1936, 400 **C. P.**). Le procédé est empirique; il donne des valeurs du P. M. qui diffèrent de 5 pour 100 environ de celui qu'on obtient par extrapolation à $c \to 0$. Des tables donnent, pour les diverses fractions, le P. M. osmotique, avec l'erreur probable.

III. Le viscosimètre est du type Ostwald. On mesure la viscosité spécifique selon Staudinger et l'on admet une relation du type

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = Z_\eta(1 + K_\eta \eta_{sp}),$$

où K_η est une « constante de série ». La relation sert au calcul de Z_η, nombre de viscosité. Pour tous les échantillons dissous dans l'acétone, on a $K_\eta = 0{,}315$. Des courbes et tables donnent les valeurs de Z_η. A partir de ces valeurs, on calcule le P. M. viscosimétrique; on aurait, d'après Staudinger, $Z_\eta = K_m . P$, où K_m est de nouveau une constante et P le degré de polymérisation. Pour les cinq fractions obtenues avec dégradation du coton dans PO_4H_2, on a

$$K_m = 8{,}05 . 10^{-4};$$

pour les 5 obtenues avec SO_4HK, $K_m = 8{,}4 . 10^{-4}$ (P varie de 60 à 1000 pour les 5 premières)

IV. Avec le coton brut, on obtient des produits vitrés très inhomogènes; $P_{visc.} > P_{osm.}$; la différence $\frac{P_{visc.}}{P_{osm.}} - 1$ peut caractériser l'inhomogénéité du mélange. Cette valeur est de 0,6 à 0,7. On compare les résultats obtenus avec des mesures antérieures.

E. Darmois.

Sur des états ordonnés de gonflement de la nitrocellulose; Schulz G. V. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **52 B**, 253-256). — Dans un mémoire précédent (*Ibid.*, 1939, **184 A**, 1; cf. 1939, 330 **C. P.**) on a étudié les propriétés thermodynamiques du système acétone-nitrocellulose. Elles permettent de distinguer deux domaines quand la concentration de la nitrocellulose varie de 0,1 à 70 pour 100 en poids : domaine (A) des solutions; domaine (B) du gonflement. Dans le premier domaine, si l'on écrit $\Delta F_1 = \Delta H_1 - T\,\Delta S_1$, les deux termes du deuxième membre ont des valeurs comparables; dans le domaine (B), l'entropie différentielle de dilution devient très faible vis-à-vis de la chaleur différentielle de dilution. En regardant de plus près les chiffres, on voit que le domaine (B) doit être partagé en deux : (B_1) où $T\,\Delta S_1 > 0$; (B_2) où $T\,\Delta S_1 < 0$. Pour les fortes concentrations interviendrait un certain ordre; l'acétone serait placée en des endroits déterminés du réseau de la nitrocellulose. Au-dessous de 50 pour 100, cette régularité disparaîtrait. Cette division en B_1 et B_2 concorde bien avec celle qu'obtient Kratky par l'étude aux rayons X. — E. Darmois.

Pour la connaissance des processus de précipitation. III. Influence de la grandeur et de la valence des « Gegenionen » sur la structure de la couche double électrocinétique de surfaces de ClAg en solutions aqueuses; Tezak B. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 270-283). — La méthode d'étude a été décrite dans une publication précédente (*Ibid.*, **190 A**, 257); on étudie l'effet Tyndall des mélanges NO_3Ag + chlorures de Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Al, Th. Des courbes sont tracées qui donnent le trouble relatif après des temps variables (abscisse, concentration du chlorure). Ces courbes montrent des accidents qui permettent de préciser le rôle du cation du chlorure dans la coagulation de ClAg.

E. Darmois.

Les bases de la chimie des substances dissoutes ou suspendues dans l'iode liquide; Jander G. et Bandlow K. H. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 321-338). — L'iode liquide est très peu conducteur; il dissout certaines substances (iodures par exemple) en donnant des solutions conductrices. Ces iodures dissous donnent des ions I^- et se comportent comme analogues à des bases. D'autres substances (ex. : ICl) donnent des ions I^+; elles sont analogues à des acides. D'où une « neutralisation » du type

$$INa + ICl = I_2 + ClNa,$$

qu'on peut suivre par divers moyens. Les auteurs développent d'autres analogies de l'iode liquide avec l'eau. — E. Darmois.

La détermination potentiométrique du produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse; Nasänen R. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 54-64). — La méthode de titrage a été indiquée antérieurement (*Ibid.*, 1941, **188 A**, 272); on a décrit, à ce moment, les mesures de potentiel d'hydrogène. Comme la présence d'oxygène diminue beaucoup la reproductibilité des expériences, on chasse O_2 par un courant de H_2 et l'on conserve les solutions sous une atmosphère de H_2. Quand on titre Cl_2Mn avec NaOH, le potentiel s'établit très lentement à cause de la précipitation de sels basiques; il faut opérer à l'envers : titrer NaOH avec Cl_2Mn. Le produit de solubilité-concentration se déduit de la valeur minimum du pouvoir tampon; on la détermine pour diverses teneurs en ClNa et ClK. Le produit de solubilité thermodynamique est calculé par la relation déduite de la théorie de Debye et Hückel :

$$pK_{l,0} = pK_l + \frac{3{,}04\sqrt{\mu}}{1 + \alpha\sqrt{\mu}} - B\mu.$$

Cette relation donne

$$K_{l,0} = 1{,}9 . 10^{-13} \quad \text{à } 25°\text{C}.$$

Comme dans des déterminations précédentes, on étudie l'effet d'additions de carbonates; il s'explique très bien quand on tient compte de l'action des deux ions HCO_3^- et $MnHCO_3^+$. La constante de dissociation de ce dernier ion serait $3 . 10^{-4}$ pour $\mu = 0{,}29$.

E. Darmois.

Sur la constitution des acides *o*-oxycarboniques en solution; Csokan P. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 164-179). — Étude de l'absorption ultraviolette du phénol, de la benzaldéhyde, de quelques dérivés des acides *o*-oxybenzoïque et *m*-oxybenzoïque. Les solvants sont : l'alcool absolu, l'eau, la lessive de soude, l'acide

perchlorique et le tétrachlorure de carbone. Reproduction des courbes d'absorption. La bande sélective de OH ou COOH est masquée par celles du benzène; la position ortho- n'amène aucune variation propre de l'absorption. Vers 3400-3600 Å, la courbe indique un accident qu'on attribue à la formation d'une liaison H; on observe cet accident en solutions acides, neutres et alcalines, ce qui prouve qu'il ne s'agit pas d'un composé déterminé, mais d'une intervention simultanée de l'ionisation, de l'induction, de transformations mésomères. — E. Darmois.

Sur le coefficient de température de la concentration en ions H dans le sang et d'autres tampons; Skotnicky J. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 180-191). — Beaucoup de mesures ont déjà été effectuées sur le pH du sang; on connaît très mal $\frac{dpH}{dT}$ et l'on en a déduit qu'il fallait effectuer les mesures à 37° C. L'auteur commence par établir deux relations qui permettent de calculer $\frac{dpH}{dT}$ à partir des $\frac{dE}{dT}$ des électrodes à H_2 et à la quinhydrone; on a

$$\frac{dE}{dT} = a - 0{,}1985\,pH - \frac{59\,dpH}{dT} \qquad (1)$$

avec a = resp. 0,833 et 0,098 pour les deux électrodes.

Pour le tampon standard au phosphate, on trouve $\frac{dpH}{dT} = -0{,}0027$. En utilisant ce tampon et une électrode en verre d'Iéna pour le sang, on a mesuré 30 échantillons de sang humain veineux. Les valeurs calculées pour dpH sont très voisines de $-0{,}017$, indépendantes des variations individuelles ou pathologiques. Il en résulte qu'on peut d'abord faire les mesures de pH à sa température ordinaire et les ramener à 37°. Le nombre précédent est d'accord avec celui qu'on déduit du déplacement du point de neutralité de l'eau. On a, en effet,

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2},$$

où

$$U = 29\,210 - 53\,T,$$

d'après Lewis et Randall, ce qui donne $U = 13\,410$ à 25° C, puis

$$\frac{dpH}{dT} = -\frac{d\log c\,H^+}{dT} = -\frac{d\ln K}{2.2{,}3\,dT} = -0{,}0165.$$

Cela veut dire que l'alcalinité du sang est réglée à une valeur fixe pour toute température. Ce réglage serait dû, non à ce que le sang est un tampon bicarbonate, pour lequel $\frac{dpH}{dT}$ est nul, mais à l'intervention des albumines du sérum. Celui-ci a un $\frac{dpH}{dT}$ égal à $-0{,}021$.

L'auteur indique finalement une nouvelle méthode pour déterminer la constante de dissociation de l'eau. On utilise la relation (1) pour H_2 : elle se transforme en

$$\frac{dE}{dT} = 2{,}785 - 0{,}1985\,K - 0{,}1985\,p\,OH^- - 59\,\frac{dp\,OH^-}{dT}.$$

Sur des solutions étendues de NaOH ou KOH, on détermine pOH et $\frac{dp\,OH}{dT}$ par des mesures de conductibilité et l'on calcule K. On trouve ainsi 13,875.

E. Darmois.

Sur la mobilité de l'ion H dans les mélanges eau-dioxane; Hartmann H. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 197-212). — La mobilité anormale de l'ion H^+ a fait l'objet d'un assez grand nombre d'hypothèses. Une des plus récentes est celle de E. Hückel (*Z. Elektrochem.*, 1928, **34**, 546). Il suppose que l'ion est H_3O^+; sa charge libre serait excentrée et, dans le champ, il tendrait à s'orienter; cette tendance à l'orientation apporterait une perturbation aux échanges de protons entre l'ion et les molécules d'eau, d'où un courant supplémentaire de protons dans la direction du champ et enfin l'explication de la mobilité anormale. Ulich a montré que, à cause des constantes arbitraires de la théorie, celle-ci n'a reçu ni confirmation, ni infirmation. L'auteur montre que, pour un mélange eau-pioxane, l'intervention des ions dioxanium doit être négligeable; dans cette hypothèse, on peut établi la mobilité de l'ion dans le mélange.

Pour vérifier la formule obtenue, on prépare des mélanges eau-dioxane contenant HCl et l'on mesure leur viscosité, leur densité, leur constante diélectrique, leur conductibilité à diverses températures. On peut tirer finalement des mesures la conductibilité équivalente limite de l'ion H dans les divers mélanges. Elle diminue régulièrement quand la teneur en dioxane croît, à une température donnée, ce qui vérifie qualitativement la théorie de Hückel. Pour être précis, il faudrait des mesures de nombres de transport qui permettraient de tenir compte de l'action de l'ion Cl. L'auteur a renoncé à ces mesures, ayant montré autrement que la théorie de Hückel est en contradiction avec les faits (*voir* le mémoire suivant). — E. Darmois.

Sur le mécanisme de transport de l'ion H en solution aqueuse et son comportement dans les processus de diffusion; Hartmann H. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 213-226). — En adoptant les hypothèses de la théorie de Hückel (*Z. Elektrochem.*, 1928, **34**, 546), on établit, selon Nernst, l'équation complète donnant la mobilité de l'ion H^+ dans une solution où existent en même temps un champ électrique et un gradient de concentration. On montre qu'il est nécessaire d'admettre que la résistance aux forces électriques n'est pas la même que celle aux forces de diffusion.

L'équation obtenue est essayée dans les cas suivants : 1° transport des ions H dans un champ électrique, par exemple électrolyse normale des acides. Dans ce cas, Hückel a montré que la formule rend compte des mobilités en adoptant les conductibilités et nombres de transport; 2° diffusion des acides dans l'eau pure. Ici, en adoptant la même résistance dans les deux cas, l'accord est bon entre la formule de Nernst et l'expérience. Au contraire,

la nouvelle formule donne pour *D*, coefficient de diffusion, une valeur égale aux 6/10 de la valeur mesurée; 3° diffusion d'un acide dans une solution concentrée d'un de ses sels : l'ion H^+ diffuse seul. Les expériences vérifient de nouveau la formule ordinaire de Nernst; la formule selon Hückel donne seulement 0,23 *D*; 4° calcul de la différence de potentiel au contact de deux solutions différemment concentrées du même acide. Ici le désaccord est encore plus grand; la nouvelle formule donne seulement 0,04 de la différence de potentiel selon Nernst.

Une théorie de Wulff et Hartmann (*Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, 858) rendrait beaucoup mieux compte des faits. — E. Darmois.

ÉLECTROCHIMIE.

Sur l'électrolyse des acides gras contenant du deutérium. IV. Le mécanisme de la formation de l'éthane, du butane et de l'alcool dans l'électrolyse de l'acide propionique; Kruis A. et Schanzer W. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 301-313). — On a électrolysé 27 g de l'acide $CH_3.CD_2.COOD$, dissous dans H_2O à la concentration de 20 pour 100; densité de courant 0,084 A : cm²; électrodes de Pt brillant; on refroidit par de la glace. On a obtenu ainsi : 2,4 l. d'éthylène dissymétrique

$$CH_2{:}CD_2 \text{ (P. M. 30,07)};$$

70 cm³ de l'éthane $CD_2H.CH_3$ (P. M. 32,08); 200 cm³ du butane $CH_3.CD_2.CD_2.CH_3$ (P. M. 62,18). Enfin, sous forme alcool ou ester, on obtient un alcool éthylique d'où l'on retire l'éthane de P. M. 32,68. Pour expliquer théoriquement des résultats, on électrolyse, en outre, l'acide acétique « léger » dans l'eau lourde. On obtient un éthylène et un alcool tous deux légers.

Clusius a déjà montré que les deux acides

$$CH_3.CD_2.COOH \quad \text{et} \quad CD_3.CH_2.COOH$$

donnent le même éthylène dissymétrique. L'obtention des carbures s'explique en admettant la formation de radicaux éthyle, à vis très courte, qui n'ont pas le temps d'échanger de l'hydrogène avec le solvant. Le butane provient de la synthèse de Kolbe. Pour l'alcool, il ne peut y avoir hydratation de l'éthylène par le solvant; il faut admettre que l'hydrogène qui complète le radical éthyle est emprunté à des liaisons CH. Accessoirement, on a étudié les échanges entre l'ion acétate, l'acide propionique et le solvant.
E. Darmois.

MÉTAUX, ALLIAGES, SOLUTIONS SOLIDES.

Étude du déplacement des particules cristallisées au sein d'un métal subissant une déformation permanente (formation de textures hélicoïdales et de textures fibreuses); Jacquesson R. (*J. Phys.*, 1943, **4**, 211-222). — La texture acquise par une microéprouvette d'Al monocristalline, tordue jusqu'à rupture, est du type hélicoïdal. Le métal semble donc se comporter comme un solide isotrope parfaitement élastique au point de vue des déplacements des particules cristallisées.

On explique ainsi la formation de la texture fibreuse, d'axe privilégié 110, obtenue par action des torsions alternées.

Sur des figures de corrosion produites sur des cristaux d'aluminium, II; Mahl H. et Stranski I. N. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **52 A**, 257-262). — L'attaque superficielle de Al par les solutions aqueuses ou alcooliques de HCl fait apparaître des cubes (*Ibid.*, **51 A**, 319). Au contraire, l'attaque par HCl gazeux donne à la fois des octaèdres et des cubes. Reproduction de microphotographies. Cette modification dans l'attaque a été prévue dans la théorie des auteurs. — E. Darmois.

Remarques sur le système Al-Zn; Tiedemann O. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 133-144). — En 1926, l'auteur a décrit des expériences s'étendant de 240° à 500° C et sur des alliages contenant de 0 à 20 pour 100 Zn; chauffés aux températures en question, puis trempés dans l'eau, les alliages sont essayés, soit tout de suite, soit après un certain repos, à la traction et à la rupture. Le diagramme ainsi obtenu est reproduit; on avait conclu à l'existence d'un état métastable. Cet état est d'accord avec des expériences nouvelles. Rôhrig et Rock (1941) ont d'abord observé des phénomènes de ségrégation d'alliages Al-Zn contenant un peu de Cu et de Mg. D'autre part, Feldmann (1941) a remarqué des variations de dureté, des changements de température de trempe. L'auteur montre que ces diverses observations s'accordent avec la notion d'alliages métastables dans le domaine voisin de Al pur. — E. Darmois.

L'étude de l'hétérogénéité d'un alliage par les méthodes d'analyse spectrochimique quantitative; Girschig R. (*Cahiers de Physique*, 1943, 49-57; n° **16**). — La méthode d'analyse spectrochimique, ne nécessitant que des prélèvements de très faible volume, paraît toute indiquée pour l'étude expérimentale de l'hétérogénéité des alliages, sous réserve toutefois que la dispersion propre à cette méthode d'analyse soit inférieure aux variations locales de concentration à mettre en évidence. L'étude expérimentale complète de l'hétérogénéité d'un alliage suppose la détermination préalable, à l'aide d'un échantillon homogène, de la dispersion propre à la méthode d'analyse. On peut alors calculer un coefficient de corrélation expérimental *r*, dont la valeur permet de juger si la précision de la méthode spectrochimique est suffisante pour déceler l'hétérogénéité de l'alliage étudié. Si l'on veut, au contraire, comparer rapidement les compositions moyennes de deux

échantillons de nuances très voisines, on utilisera un test dû à Student, qui permet de juger si l'écart expérimental observé doit être attribué à une différence réelle de composition des deux échantillons, ou bien doit être uniquement attribué aux erreurs d'analyse.

PROPRIÉTÉS DES SURFACES. ADSORPTION. COLLOÏDES.

La dilatation des domaines amorphes dans l'extension affine d'un réseau micellaire; BAULE B. et KRATKY O. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **52 B**, 142-152). — 10[e] communication d'une série. La théorie de l'extension affine a été exposée précédemment; on l'applique au cas d'un réseau micellaire (micelles liées à la façon d'un réseau). Quand on étend l'ensemble, les domaines amorphes qui relient les micelles subissent une dilatation que l'on calcule dans diverses hypothèses. — E. DARMOIS.

Sur le monoxyde de soufre. X. Remarques sur le travail de même nom de Kondratjewa et Kondratjew; SCHENK P. W. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **52 B**, 295-298). — L'absorption de SO gazeux a été étudiée par divers auteurs. Cordes (1937) l'attribue à la molécule S_2; les Kondratjew à S_2O_2; le présent auteur a publié récemment un travail (*Ibid.*, **51 B**, 113) où il a mesuré des poids moléculaires. La discussion de ces divers mémoires montre que, aussitôt sa formation dans la décharge électrique, le monoxyde est probablement sous la forme SO. L'absorption serait due à S_2O_2 ou peut-être à S_2O. En tout cas, S_2O_2 ne peut constituer tout le gaz. — E. DARMOIS.

Sur le transfert des gaz rares à travers les métaux; LUMPE W. et SEELIGER R. (*Z. Physik*, 1943, **121**, 546-560). — Dans des travaux antérieurs, les auteurs ont montré que, dans une décharge dans un gaz rare, la cathode retient une quantité considérable de ce gaz. Ils étudient ici la répartition et le déplacement du gaz ainsi fixé. Ils mettent en évidence les résultats suivants : 1° la presque totalité du gaz disparu se trouve dans le métal; le métal pulvérisé en contient beaucoup plus que celui qui se pulvérise; 2° la teneur en gaz passe par un maximum à une certaine profondeur au-dessous de la surface libre du métal (courbe en cloche); 3° il n'y a pas de diffusion au travers de membranes de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, même à température élevée; 4° le gaz fixé peut se déplacer à la surface du métal à des températures supérieures à 100° C. Interprétations encore vagues. — B. VODAR.

La technique des surfaces; HENRIKSEN E. K. (*Fys. Tidss.*, 1942, **40**, 195-198). — Discussion générale sur les surfaces, les moyens de les obtenir, leurs propriétés. Phénomènes d'adsorption, de corrosion, influence des vitesses de coupe, etc.

H. TSCHERNING.

Sur l'influence de l'oxygène adsorbé sur l'émission secondaire des couches métalliques évaporées, à 293° et 83° absolus; SUHRMANN R. et KUNDT W. (*Z. Physik*, 1943, **121**, 118-132). — On soumet des couches métalliques (Cu, Ag, Au, Cd et Be) évaporées dans le vide à l'action de l'oxygène à la température ordinaire; puis on fait le vide et l'on mesure le rapport $\frac{Is}{Ip}$ des électrons secondaires aux électrodes primaires; cette mesure est faite à la température ordinaire et à celle de l'air liquide, et en fonction de la vitesse des électrons primaires. A la température ordinaire le rendement en électrons secondaires n'est que peu modifié dans le cas de Cu, Ag et Au. A 83° K, on observe une augmentation réversible de 100 pour 100 [pour des électrons primaires lents (100 V)]. Le maximum du rendement se déplace vers les faibles énergies primaires. L'augmentation observée décroît en fonction du temps si l'on maintient constamment un vide élevé; pour l'or et l'argent, le rendement tend vers les valeurs relatives aux surfaces fraîchement évaporées; il s'agirait d'une désorption lente. On a cherché à mettre en évidence une variation du rendement sous l'action de H_2; cette action est très faible ou n'existe pas du tout.

L'adsorption de O_2 sur une couche de Cd augmente déjà à la température ordinaire le rendement de 100 pour 100; à 83° K, l'augmentation est plus grande, mais l'effet du refroidissement est moindre que pour les métaux ci-dessus. Les couches de Be se comportent comme celles de Cd; l'effet de la température y est encore plus faible.

L'influence de O_2 sur les métaux peu oxydables serait due à l'apparition d'un coefficient de température de l'émission secondaire, les couches métalliques pures ayant un coefficient nul.

B. VODAR.

L'adsorption de colorants indicateurs sur les micelles des sels à chaînes paraffiniques; STAUFF J. (*Z. phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 69-94). — On rappelle que les solutions aqueuses de savons peuvent dissoudre des substances organiques insolubles dans l'eau (benzène par exemple); diverses recherches ont montré que les micelles grosses et petites étaient intéressées dans cette solubilité. D'autre part, on a montré que les méthodes colorimétriques de mesure du pH sont en défaut dans les solutions de savons. L'auteur a été ainsi amené à étudier la couleur prise dans diverses solutions par des indicateurs colorés. Les sels employés sont les octyl, décyl, tétradécyl et hexadécyl sulfonates de Na; on les utilise en solutions tampons de divers pH et forces ioniques. Les indicateurs sont le rouge neutre et le bleu de bromophénol. Ces deux colorants possèdent une forme tautomère, l'ion coloré, qui absorbe au maximum vers la raie verte de Hg. Les mesures sont faites avec le colorimètre de Pulfrich. Elles montrent un changement d'absorption, donc une variation du pH, non décelable électrométriquement.

La discussion des expériences montre que les molécules du colorant sont adsorbées sur les micelles; cette adsorption change les concentrations de H^+

et OH^- à la surface des micelles; elle change aussi la constante de dissociation du colorant, d'où une variation de l'équilibre d'hydrolyse vis-à-vis de la solution et un changement de coloration. On peut montrer que l'équilibre entre les molécules adsorbées et les ions H et OH obéit à la loi d'action de masses. On montre, en outre, que, à cause de la quantité très faible de molécules adsorbées, la loi de répartition de Nernst s'applique. La mesure colorimétrique permet alors de compter les micelles et d'obtenir la fonction $c_m = f(c)$, où c_m est la concentration stœchiométrique des micelles et c la concentration totale. Cette relation est de première importance dans l'étude des colloïdes. — E. Darmois.

Sur le déplacement des emplacements perturbés de Hedvall. Essai pour une théorie quantique de l'activité superficielle des corps solides; Moglich F. et Rompe R. (*Physik. Z.*, 1943, **44**, 77-83). — *Cf.* **5**, 11 **D**.

Contribution à l'étude de la pression osmotique. II. Pression osmotique et série lyotrope; Dobry Mme A. et Boyer Mme F. (*J. chim. Phys.*, 1943, **40**, 151-156). — La pression osmotique des colloïdes, à des concentrations qui ne sont pas trop petites, dépend du solvant. En variant la composition de celui-ci par l'addition de divers sels, on démontre que la pression osmotique est en rapport avec les propriétés lyotropes de ces sels : les sels peptisants augmentent la pression osmotique, tandis que les sels précipitants la diminuent. Lorsque la pression osmotique devient nulle, le colloïde précipite. Les mesures ont porté sur un colloïde non électrolyte : l'alcool polyvinylique de synthèse.

Nouvelle méthode de déminéralisation des gélatines; Rousselot A. (*J. chim. Phys.*, 1943, **40**, 169-180). — Après avoir passé en revue les différents procédés utilisés jusqu'ici pour la déminéralisation de la gélatine, l'auteur expose le principe d'une nouvelle méthode consistant à utiliser les propriétés d'échange d'ions d'une résine résorcine-formol dont il décrit le mode de préparation et la structure probable de la molécule. La méthode indiquée se révèle comme très intéressante car produisant rapidement et avec un matériel très réduit, une déminéralisation pratiquement totale, tout en conservant les produits organiques de dégradation de la molécule protéidique. Divers essais permettent, en outre, de conclure que le mécanisme d'échange d'ions est une véritable réaction chimique se faisant stœchiométriquement et ne relève pas d'un processus d'adsorption.

Le Gérant : Maurice Blondin. 119791 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1944.